

МОДИФИКАЦИЯ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЯМОЗОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Р.И. Баталов¹⁾, Р.М. Баязитов¹⁾, Г.Д. Ивлев²⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029, Россия, batalov@kfti.knc.ru

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь

Проведен обзор современного состояния, а также работ авторов по созданию напряженных и сильно легированных слоев Ge на различных подложках для кремниевой оптоэлектроники. Показана возможность модификации зонной структуры германия путем введения растягивающей деформации и донорной примеси с высокой концентрацией с целью получения прямозонной люминесценции при комнатной температуре, а также лазерной генерации при оптической и электрической накачке. Приведены результаты исследования структурных, оптических и электрических свойств пленок Ge, осажденных ионно-лучевым распылением на подложки кремния, кварца и сапфира, и подвергнутых импульсному лазерному отжигу (ИЛО). Показано, что ИЛО аморфных пленок Ge в жидкофазном режиме приводит к их кристаллизации, сопровождающейся введением сильной растягивающей деформации (до 1%), созданием сильно легированных слоев Ge:Sb ($N_e=5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) с интенсивной фотолюминесценцией при 300 К.

Введение

Объемный германий (Ge) является непрямозонным полупроводником, поскольку в его зонной структуре непрямая L -долина имеет меньшую ширину оптической щели ($\Delta E_L = E_g = 0.664 \text{ эВ}$), по сравнению с прямой Γ -долиной ($\Delta E_\Gamma = 0.8 \text{ эВ}$). В работах последних 10 лет было показано, что разница в энергиях (0.136 эВ) может быть уменьшена за счет введения в пленку Ge растягивающей деформации (0.2-0.3%), обусловленной различием в коэффициентах теплового расширения пленки Ge и подложки Si. Также при легировании пленки Ge донорной примесью (P, As, Sb) с высокой концентрацией ($> 10^{19} \text{ см}^{-3}$) возможен заброс электронов из заполненной непрямой L -долины в прямую Γ -долину и их дальнейшая излучательная рекомбинация с дырками из валентной зоны [1].

К настоящему времени методами газофазного осаждения и молекулярно-лучевой эпитаксии *in situ* легированием получены эпитаксиальные пленки Ge на подложках Si, с величиной деформации до 0.3% и уровнем легирования до 10^{20} см^{-3} . Такие гетероструктуры Ge/Si показывают прямозонную фото- и электролюминесценцию в ближней ИК-области (1.5-1.6 мкм) [1]. Отличительными особенностями люминесценции пленок Ge является рост интегральной интенсивности излучения с ростом уровня легирования и с температурой. Большим достижением, демонстрирующим перспективу пленок Ge для оптоэлектроники, является получение лазерной генерации при оптической и электрической накачке [2, 3]. Тем не менее остаются вопросы, связанные с повышением квантовой эффективности излучения гетероструктур Ge/Si, а также ростом пленок Ge на других подложках (кварц, сапфир), широко применяемых в микро- и оптоэлектронике. Также актуальной задачей микроэлектроники является получение сильно легированных ($> 10^{20} \text{ см}^{-3}$) примесями n -типа (P, As, Sb) пленок Ge [4].

С целью создания напряженных и сильно легированных пленок Ge нами была предложена методика ионного распыления мишени Sb/Ge на различные подложки (Si, SiO₂, Al₂O₃) с после-

дующим импульсным лазерным отжигом (ИЛО) осажденных пленок в жидкофазном режиме. Изучена динамика отражения пленок в зависимости от их толщины, типа подложки и плотности энергии импульса [5]. Данная методика позволяет получать поликристаллические пленки Ge с различной степенью растягивающей деформации ($\epsilon = 0.5-1 \%$) [6], высоким уровнем легирования примесью сурьмы ($\sim 1 \text{ ат.}\%$) и электрической активации примеси (до 100%).

Эксперимент

В качестве подложек использовались монокристаллы Si и Al₂O₃, а также пластины плавленого кварца (SiO₂) с двухсторонней полировкой. Выбор подложек обусловлен их различными теплофизическими и оптическими свойствами. Осаждение пленок Ge проводилось в вакууме (2×10^{-4} Торр) путем распыления мишени Sb/Ge низкоэнергетичным ($E=1.3 \text{ кэВ}$) пучком ионов Xe⁺ при плотности тока $j = 150 \text{ мкА/см}^2$. В процессе осаждения держатель подложки вращался (2 мин^{-1}) для улучшения однородности пленки по толщине. Толщина пленок Ge составляла 200-600 нм. Для кристаллизации аморфных пленок Ge применялся ИЛО излучением рубинового лазера ($\lambda=0.69 \text{ мкм}$, $\tau=70 \text{ нс}$, $W=0.2-1.4 \text{ Дж/см}^2$). Для структурной и оптической характеристики пленок применялись методы атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции в скользящих лучах (РДСЛ), комбинационного (Рамановского) рассеяния света (КРС), оптической спектроскопии и фотолюминесценции (ФЛ). Распределение примеси Sb по глубине пленки изучалось методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектропии (ВП-ВИМС). Электрофизические свойства пленок Ge исследовались путем измерения типа проводимости методом термо-ЭДС, слоевого сопротивления и концентрации носителей методом Ван-дер-Пау.

Результаты и их обсуждение

После осаждения был изучен атомный состав образцов Ge:Sb/Si методом электронного микроанализа. Энергия электронного пучка $E=10$ кэВ соответствовала глубине зондирования $d \sim 500$ нм. Анализ показал наличие Ge и Si с близким содержанием (~ 50 ат.%), а также высокое содержание Sb (~ 1 ат.%). Морфология поверхности пленок Ge изучалась методами АСМ и СЭМ. По данным АСМ исходная поверхность аморфных пленок Ge была гладкой и неструктурированной, а ее среднеквадратичная шероховатость (RMS) была ~ 1 нм. В результате ИЛО с плотностью энергии $W=0.2-0.6$ Дж/см², соответствующей частичному плавлению пленки Ge ($T_{\text{плав}}=690^\circ\text{C}$), наблюдалось образование ячеистой структуры с развитым микрорельефом поверхности (рис. 1). Размер ячеек составлял ~ 1 мкм, а параметр RMS - 3-10 нм. В случае ИЛО с повышенной плотностью энергии ($W=0.8-1.2$ Дж/см²), соответствующей полному плавлению пленки Ge, структура пленки становилась островковой с размерами 50-500 нм. Образование островковой структуры происходит при достижении полного плавления пленки Ge и разрыве расплава на отдельные капли с последующим отверждением при отсутствии смачивания с подложкой (Al_2O_3 и SiO_2).

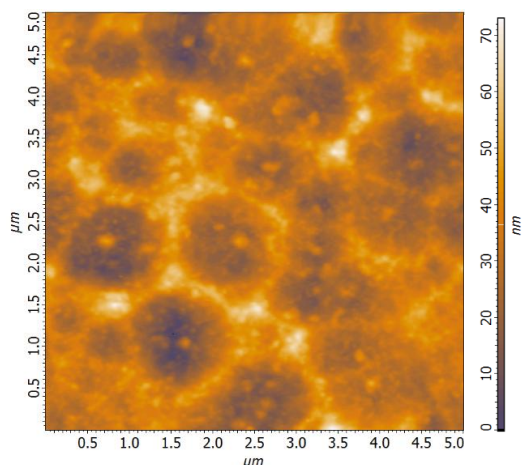


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности образца $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после ИЛО с $W = 0.6$ Дж/см². RMS = 8.3 нм.

По данным метода РДСЛ исходная пленка Ge была аморфной. Термический отжиг (400°C , 30 мин) приводил к образованию поликристаллической пленки с величиной растяжения $\varepsilon=0.26\%$. Лазерная обработка также сопровождалась кристаллизацией, однако приводила к значительно большему растяжению пленки ($\varepsilon=0.8\%$), вызванному быстрым плавлением и затвердеванием. Метод КРС также подтверждал кристаллизацию Ge при ИЛО (рис. 2). Оценка растягивающей деформации в пленке по сдвигу линии относительно объемного монокристалла Ge (300 см^{-1}) давала величину $\varepsilon=0.7\%$ для подложек Si и Al_2O_3 и 0.96% для SiO_2 . Наибольшая величина растяжения Ge на кварцевой подложке связана с ее наименьшим коэффициентом линейного теплового расширения среди всех подложек.

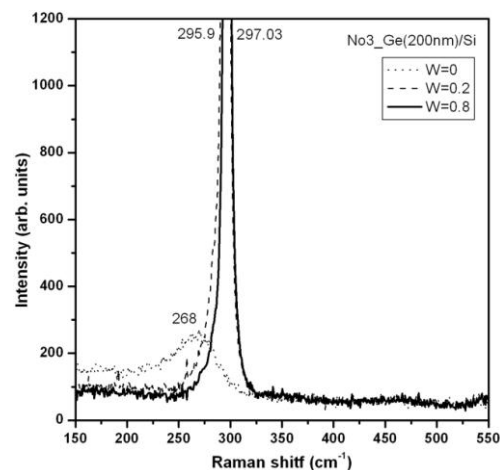


Рис. 2. Спектры КРС образца Ge/Si после осаждения ($W=0$) и после ИЛО с плотностью энергии $W=0.2$ и 0.8 Дж/см².

С использованием метода ВП-ВИМС с высоким глубинным разрешением было изучено распределение по глубине атомов Ge, Si и Sb путем послойного ионного травления. Измерения показали однородное распределение атомов Ge и Sb в пределах осажденной пленки толщиной 180-200 нм (рис. 3). Атомная концентрация Sb в пленке $N(\text{Sb})=(5-6)\times 10^{20}\text{ см}^{-3}$, что соответствует 1 ат.% по отношению к Ge. Это согласуется с данными электронного микроанализа. Примечательно, что профиль атомов Sb после осаждения имеет четкую периодичность (~ 5 нм), связанную с неравномерным размещением таблеток Sb на мишени Ge и с вращением подложки во время осаждения. После ИЛО периодичность Sb исчезает, а атомы Si проникают в пленку Ge на глубину до 40 нм. Это связано с быстрой диффузией атомов Sb и Si в расплаве Ge. Оценка коэффициента диффузии за время существования расплава Ge ($t = 180$ нс) [5] дает величину $D \sim 10^{-4}\text{ см}^2/\text{с}$.

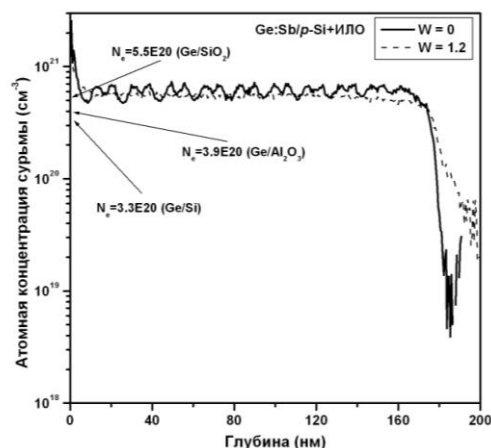


Рис. 3. Глубинные профили атомов Sb в пленке Ge на подложке Si до и после ИЛО с плотностью энергии 1.2 Дж/см². Стрелки указывают на значения концентрации носителей в пленках Ge на подложках Si, SiO_2 и Al_2O_3 .

Слоевое сопротивление пленок в исходном аморфном состоянии на изолирующих подложках составляет 60-70 кОм/□. В результате ИЛО в режиме полного плавления пленки величина ρ_s рез-

ко падала до 50 Ом/□. Наименьшие значения ρ_s были получены на подложке кварца. Концентрация носителей тока в пленках Ge:Sb на всех подложках измерялась методом эффекта Холла в магнитном поле $B = 0.35$ Тл. Уровень концентрации носителей (N_e) в пленках Ge на различных подложках приведен на рис. 3. Видно, что в случае подложки кварца величина N_e ($5.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), равная концентрации активированной донорной примеси, сравнима с атомарной концентрацией атомов Sb в пленке Ge ($\sim 100\%$ электрическая активация Sb) и больше чем в 50 раз превышает равновесную растворимость Sb в Ge ($\sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Такой результат существенно превышает значения, приведенные в литературе для ИЛО имплантированных монокристаллов Ge [4]. Повышенный уровень активации примеси Sb на кварце, по-видимому, связан с меньшим оттоком тепла в подложку и повышенной длительностью фаз плавления и кристаллизации. Это повышает вероятность атомам примеси занять электрически активную (узельную) позицию в решетке Ge по мере движения фронта кристаллизации к поверхности пленки.

Измерения пленок Ge на пропускание и отражение также подтвердили аморфную природу пленки после осаждения и ее кристаллизацию в результате ИЛО. Измерения ФЛ пленок Ge:Sb при 300 К показали наличие интенсивного сигнала с максимумом при 1630 нм (0.76 эВ) только на подложке кварца (рис. 4). Данный факт коррелирует с данными Рамановской спектроскопии и Холловских измерений и отражает наибольший уровень растяжения (до 1 %) и максимальной концентрации электронов ($5.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), достигнутый на подложке кварца. Природа интенсивной полосы ФЛ связана с прямыми межзонными переходами из Γ -долины, уровень энергии которой смещен на 40 мэВ относительно объемного кристалла Ge (0.8 эВ), вследствие растяжения пленки Ge и ее сильного легирования примесью Sb. Необходимо отметить, что достижение интенсивной ФЛ на сильно легированных поликристаллических пленках Ge на кварце получено впервые.

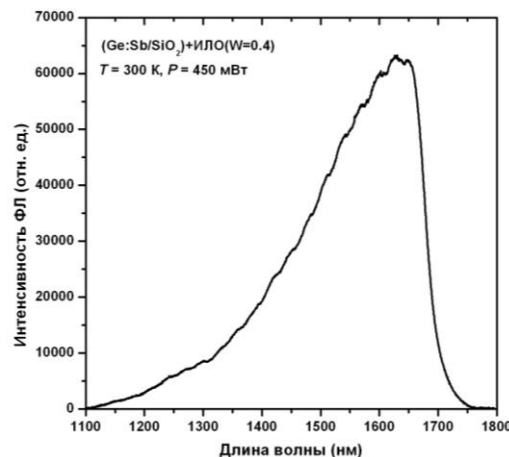


Рис. 4. Спектр ФЛ пленки Ge:Sb на подложке SiO_2 после ИЛО с плотностью энергии 0.4 Дж/см².

Заключение

Проведен анализ последних работ по созданию напряженных и сильно легированных слоев Ge для оптоэлектроники. Описана методика получения таких слоев, включающая ионно-лучевое распыление пленок Ge:Sb на подложки кремния, сапфира и кварца и их кристаллизацию импульсным лазерным излучением. Установлены оптимальные параметры осаждения и отжига, которые приводят к образованию напряженных (0.5-1 %) сильнолегированных (до $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) поликристаллических пленок Ge, излучающих при 300 К на длине волны 1.65 мкм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-02-00348.

Список литературы

1. Liu J., Kimerling L.C., Michel J. // *Semicond. Sci. Technol.* 2012. V. 27. P.094006.
2. Liu J., Sun X., Camacho-Aguilera R. et al. // *Opt. Lett.* 2010. V. 35. P.679.
3. Camacho-Aguilera R.E., Cai Y., Patel N. et al. // *Opt. Express*. 2012. V. 20. P.11316.
4. Shayesteh M., O'Connell D., Gity F. et al. // *IEEE Trans. Elect. Dev.* 2014. V. 61. P.4047.
5. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. // *ЖТФ*. 2015. Т. 85. № 3. С.89-95.
6. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. // *ФТП*. 2015. Т. 49. № 6. С.746-752.

MODIFICATION OF GERMANIUM BAND STRUCTURE FOR OBTAINING DIRECT GAP LUMINESCENCE: STATE OF THE ART AND PERSPECTIVES

Rafael Batalov¹⁾, Rustem Bayazitov¹⁾, Gennadii Ivlev²⁾

¹⁾Kazan Physical-Technical Institute of RAS,

Sibirsky trakt, 10/7, Kazan, 420029, Russia, batalov@kfti.knc.ru

²⁾Belarussian State University, pr. Nezavisimosti, 4, Minsk, 220030, Belarus

The present article reviews the current status and our progress on creation of tensile strained and highly doped Ge layers on different substrates for Si-based optoelectronics. It shows Ge bandgap structure modification by introducing tensile strain and donor impurity of high concentration in order to obtain direct band luminescence at room temperature and laser generation under the optical and electrical pumping. The results of investigation on structural, optical and electrical properties of Ge films deposited on different substrates and subjected to pulsed laser annealing (PLA) are given. It is shown that PLA of amorphous Ge films in liquid-phase regime leads to its crystallization accompanied by introducing of high tensile strain (up to 1%), creation of highly doped Ge:Sb layers with high electron concentration ($5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) and intense photoluminescence at 300 K.